

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT

1 170 960

Internat. Kl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 q - 1/01

Nummer: 1 170 960

Aktenzeichen: D 25861 IV b / 12 q

Anmeldetag: 27. Juni 1957

Auslegetag: 27. Mai 1964

LFO - D3 1

13. 12. 2007

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyaminen, d. h. mehrere Stickstoffatome enthaltenden Verbindungen, zu denen Äthylendiamin und Piperazin gehören, durch Überleiten von Äthanolamin und Ammoniak über ein feststehendes Bett eines Hydrierungskatalysators unter Druck und bei erhöhter Temperatur.

Es ist bekannt, die Umsetzung von Äthanolamin mit Ammoniak in einem bestimmten Molverhältnis bei Temperaturen von etwa 150 bis 250°C unter kontinuierlichem Hindurchleiten des umzusetzenden Gemisches durch metallische, z. B. Rutheniumkatalysatoren in flüssiger, in Dampf- oder in gemischter Phase durchzuführen. Dieses Verfahren erfordert jedoch verhältnismäßig lange Reaktionszeiten und führt zu relativ geringen Ausbeuten.

Nach der Erfindung kann bei stetigen und ausgeprägten Geschwindigkeiten Äthanolamin in ein Gemisch von mehreren Stickstoffatome enthaltenden Verbindungen, wie Piperazin und Äthylendiamin, so umgesetzt werden, daß man einen Strom von Äthanolamin und Ammoniak, in dem das Molverhältnis Ammoniak zu Äthanolamin mindestens 3:1 beträgt, bei Temperaturen zwischen 150 und 225°C und unter einem Druck von 70 bis 175 kg/cm² über ein feststehendes Bett eines Raneynickel-Katalysators leitet und anschließend in an sich bekannter Weise das Ammoniak aus dem Strom entfernt und die Reaktionsprodukte isoliert. Es können Umsetzungen bis zu etwa 70 bis 80% bei relativ kurzen Verweilzeiten über dem Katalysatorbett erzielt werden.

Äthylendiamin, Piperazin und Diäthylentriamin gehören zu solchen mehreren Stickstoffatome enthaltenden, nach der Erfindung herzustellenden Verbindungen. Die erzielbare Piperazinausbeute kann in vorbestimmter Weise über einen großen Bereich variiert werden, wobei bis zu 30% oder mehr des in einem Einzeldurchgang umgesetzten Äthanolamins aus Piperazin bestehen können. Relativ höhere Temperaturen innerhalb des angegebenen Bereiches wie die Gegenwart relativ größerer Mengen vom Katalysator bei festgelegten Äthanolaminzuführungsgeschwindigkeiten oder Einhalten relativ längerer Berührungszeiten mit dem Katalysator führen zu höheren Ausbeuten an Piperazin. So ermöglicht z. B. ein Druck von 140 kg/cm² und ein Molverhältnis Ammoniak zu Äthanolamin von mindestens 5:1 häufig eine Ausbeute von 25 bis 30% oder mehr dieser Verbindung. Umgekehrt kann gegebenenfalls die Ausbeute an Piperazin vermindert werden, wenn ein Gemisch mit höheren Äthylendiaminausbeuten durch Anwendung niedriger Temperaturen, größerer Mengen an Ammo-

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyaminen

Anmelder:

The Dow Chemical Company, Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. H. Ruschke, Patentanwalt, Berlin 33, Auguste-Viktoria-Str. 65

Als Erfinder benannt:

Gordon F. MacKenzie, Midland, Mich. (V. St. A.)

2

niak oder geringerer relativer Katalysatormengen oder kürzerer Berührungszeiten mit diesem erhalten werden soll. Allgemein entstehen je nach Bedingungen zwischen 5 und 20% des umgesetzten Äthanolamins als Diäthylentriamin.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als metallischer Hydrierungskatalysator Raneynickel verwendet, das auf einem Träger, wie Tonerde (Aluminiumoxyd) oder feinteilige Kieselsäure, aufgebracht sein kann. Sehr günstig ist die Anwendung von mindestens 0,454 kg eines Raneynickel-Katalysators für je 1,361 bis 1,814 kg des umzusetzenden Äthanolamins je Stunde beim Überleiten über ein feststehendes Katalysatorbett. Die Verweilzeit des umzusetzenden Ausgangsgutes an diesem soll 1 Stunde nicht übersteigen. Diese Zeit hängt von den jeweiligen Änderungen in Betriebsbedingungen, z. B. des Druckes, der Temperatur und der relativen Menge des verwendeten Katalysators, ab.

Aus dem aus dem Katalysatorbett abgezogenen Strom können dann anschließend in bekannter Weise das Ammoniak entfernt und die Reaktionsprodukte isoliert werden. Allgemein erfolgt dies durch Destillation. Für die Isolierung und Reinigung der verschiedenen Verbindungen sind aber auch jegliche andere erwünschten und erforderliche Kombinationen von Kondensation, Extraktion mit Lösungsmitteln, Destillation oder Ausfällung anwendbar.

Beispiel 1

1,41 kg eines Raneynickel-Katalysators wurden als feststehendes Katalysatorbett in ein zylindrisches Reaktionsgefäß mit einer Katalysatorfüllung von 58,42 cm und einem inneren Durchmesser von 5,08 cm

eingbracht. Ein Strom aus 0,998 kg Äthanolamin pro Stunde und 3,5 Mole Ammoniak je Mol Äthanolamin wurde unter einem durchschnittlichen Druck von 137 kg/cm² bei einer durchschnittlichen Temperatur von 195°C kontinuierlich über den Katalysator geleitet. Die einzelne Verweilzeit beim Durchgang des umzusetzenden Äthanolamins über das Bett betrug etwa 26 Minuten. Von dem Äthanolamin wurden etwa 75 Gewichtsprozent kontinuierlich in ein Gemisch verschiedener, mehrere Stickstoffatome enthaltender Verbindungen übergeführt, aus dem durchschnittlich 24,1% Äthylendiamin, 29,8% Piperazin und 14,25% Diäthylentriamin isoliert wurden. Die einzelnen Verbindungen wurden aus dem Reaktionsgemisch, das aus dem Katalysatorbett nach Abstreifung des nicht umgesetzten Ammoniaks abgezogen war, mittels Destillation durch eine Füllkörpersäule abgetrennt und gewonnen.

Beispiel 2

Die Umsetzung wurde in demselben Reaktionsgefäß, in dem die gleiche Menge an Raneynickel-Katalysator vorlag, mit der Abweichung durchgeführt, daß die Temperatur 160 bis 170°C, die Äthanolaminbeschickungsgeschwindigkeit 0,726 kg pro Stunde und das Molverhältnis von Ammoniak zu Äthanolamin in dem Ansatz etwa 3,3 : 1 war. Es ergab sich eine Ausbeute von 12,5% Piperazin, bezogen auf die verwendete Menge an Äthanolamin, während sie für Äthylendiamin und Diäthylentriamin 50,5% bzw. 9,3% betrug.

Beispiel 3

Bei einem gleichen Versuch wurde mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von 1,2 kg pro Stunde, einem Ammoniak-Äthanolaminverhältnis von etwa 5,6 : 1, einem durchschnittlichen Druck von 105 kg/cm² und Temperaturbedingungen von 165°C gearbeitet. Die Ausbeute an Piperazin war nach Umsetzung praktisch gleich Null, betrug jedoch 60,8% an Äthylendiamin und 16,34% an Diäthylentriamin, bezogen auf die verwendete Menge an Äthanolamin.

In allen Fällen wurde ein bestimmter Anteil des Äthanolamins in höhere Amine übergeführt. Die Bedingungen für größere Umwandlungen zu Piperazin

neigen auch zu einer Verminderung der Entstehung höhermolekularer Aminoverbindungen.

In zahlreichen Fällen ist es vorteilhaft, das nicht umgesetzte Äthanolamin einschließlich des Ammoniaks in den Kreislauf zurückzuführen, um größerer Gesamtumsetzungen der Ausgangsstoffe, größere Ausbeuten und wirtschaftliche Vorteile im Betrieb zu erzielen.

Wurden zum Vergleich mit den vorstehend erläuterten Arbeitsweisen analoge Reaktionen des Äthanolamins nach den bekannten ansatzweisen Verfahren unter Benutzung einer Druckbombenapparatur und desselben Katalysators unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, dann ergaben sich die größten Umsetzungen innerhalb etwa 1stündiger Zeiträume nur zu annähernd 30 bis 35%.

Patentansprüche:

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Di- und Polyaminen durch Überleiten von Äthanolamin und Ammoniak über ein feststehendes Bett eines Hydrierungskatalysators unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Strom von Äthanolamin und Ammoniak, in dem das Molverhältnis Ammoniak zu Äthanolamin mindestens 3 : 1 beträgt, bei Temperaturen zwischen 150 und 225°C und unter einem Druck von 70 bis 175 kg/cm² über ein feststehendes Bett eines Raneynickel-Katalysators leitet und anschließend in an sich bekannter Weise das Ammoniak aus dem Strom entfernt und die Reaktionsprodukte isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,454 kg Raneynickel in dem feststehenden Bett für 1,361 bis 1,814 kg des umzusetzenden Äthanolamins angewendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Raneynickel auf einem Träger aufgebracht ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des umzusetzenden Äthanolamins an dem feststehenden Raneynickelbett 1 Stunde nicht übersteigt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Britische Patentschrift Nr. 747 841.